

PAT-NO: JP401086504A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01086504 A  
TITLE: POWDER FOR MAGNETIC SHIELDING AND MAGNETIC  
SHIELDING MATERIAL  
PUBN-DATE: March 31, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NARUMIYA, YOSHIKAZU  
KURIHARA, HIROSHI  
HOSAKA, HIROSHI  
MIMURA, SHOHEI  
MAKIMURA, ATSUSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TDK CORP  
TOKYO JIKI INSATSU KK

COUNTRY

N/A  
N/A

APPL-NO: JP62242508

APPL-DATE: September 29, 1987

INT-CL (IPC): H01F001/36, C01G049/00 , H05K009/00

US-CL-CURRENT: 252/62.56, 252/62.63 , 423/594.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture a magnetic shielding material having high directional proper ties by dispersing magnetic powder composed of tabular or flat-shaped magnetic particles manufactured without crushing a specific oxide magnetic material into an organic binder and changing the organic binder into a sheet.

CONSTITUTION: A magnetic shielding material consists of the tabular

particles of a hexagonal system oxide magnetic material having axes  
 of easy  
 magnetization in the directions except a C axis, a mean diameter  
 thereof  
 extends over  $1 \sim 100 \mu\text{m}$ , mean thickness thereof extends over  
 $0.01 \sim 19 \mu\text{m}$  and the ratio of mean external shape/mean the  
 thickness  
 thereof extends over 5 or more. An A-Me-Co-Fe-D group magnetic oxide  
 (where A  
 represents at least one kind of an alkali earth metal such as Ba, Sr,  
 etc., Me  
 at least one kind of bivalent Fe, Ni, Zn, Mn, Cu, Cd, Mg and  
 $(\text{Fe}^{3+} + \text{Li}^{1+})/2$  and D at least one kind of trivalent  
 Al, Mn,  
 Cr, Ga, and  $(\text{Co}^{2+} + \text{Ti}^{4+})/2$ ) is preferable as the  
 composition  
 of the hexagonal system oxide magnetic material. Magnetic particles,  
 a  
 synthetic resin and a proper solvent and additives such as a quantity  
 of a  
 dispersant are mixed, thus acquiring paints. When a magnetic field  
 is applied  
 in the direction parallel with a coated surface on application, the  
 effect of  
 magnetic shielding in the direction is improved.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-86504

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月31日

H 01 F 1/36

C 01 G 49/00

H 05 K 9/00

7354-5E

7202-4G

W-8624-5F 審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 磁気シールド用粉末及び磁気シールド材

⑮ 特 願 昭62-242508

⑯ 出 願 昭62(1987)9月29日

⑰ 発 明 者 成 宮 義 和 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑱ 発 明 者 栗 原 弘 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 保 坂 洋 東京都台東区台東1丁目5番1号 東京磁気印刷株式会社内

⑳ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉑ 出 願 人 東京磁気印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

最終頁に続く

## 明 細 書

1. 発明の名称 磁気シールド用粉末及び磁気シールド材

## 2. 特許請求の範囲

1. C軸以外の方向に磁化容易軸を有する六方晶系の酸化物磁性材料の板状粒子よりなる磁気シールド用粉末。

2. 板状粒子は平均外径1~100μmであり、平均厚さ0.01~10μmであり、さらに平均外形/平均厚さ比5以上である特許請求の範囲第1項に記載の磁気シールド用粉末。

3. 酸化物磁性材料の組成がA-Me-Co-Fe-B系の磁性酸化物(但しAはBa, Sr等のアルカリ土類金属の少なくとも1種、Meは2価のFe, Ni, Zn, Mn, Cu, Cd, Mg、及び(Fe<sup>3+</sup>+Li<sup>+</sup>)/2の少なくとも一種、Bは3価のAl, Mn, Cr, Ga、(Co<sup>3+</sup>+Ti<sup>4+</sup>)/2の少なくとも一種である

第1項または第2項記載の磁気シールド用粉末。

4. C軸以外の方向に磁化容易軸を有する六方晶系の酸化物磁性材料の板状粒子よりなる磁気シールド用粉末とバインダーとの混合物よりなる磁気シールド材。

5. 板状粒子は平均外径1~100μmであり、平均厚さ0.01~10μmであり、さらに平均外形/平均厚さ比5以上である特許請求の範囲第4項に記載の磁気シールド材。

6. 酸化物磁性材料の組成がA-Me-Co-Fe-B系の磁性酸化物(但しAはBa, Sr等のアルカリ土類金属の少なくとも1種、Meは2価のFe, Ni, Zn, Mn, Cu, Cd, Mg、及び(Fe<sup>3+</sup>+Li<sup>+</sup>)/2の少なくとも一種、Bは3価のAl, Mn, Cr, Ga、(Co<sup>3+</sup>+Ti<sup>4+</sup>)/2の少なくとも一種である第4項または第5項記載の磁気シールド材。

## 3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は磁気シールド用軟磁性粉末とそれを用いた磁気シールド材に関し、特に特定方向の磁界にたいして大きい磁気遮蔽効果を有する磁気シールド用軟磁性粉末とそれを用いた磁気シールドに（従来技術とその問題点）

磁化物体その他の磁界発生源が他の物体や電気回路等に影響を生じないようにするために磁気シールド材が広く用いられている。磁気シールド材料には高透磁率の金属板がシールド特性の面からは望ましいが、用途が著しく制限される。粉末磁性材料の場合にはこれを有機バインダーに分散して塗料の形で磁気シールドの必要な箇所に塗布したり、或は適当な可撓性支持体に塗布してシールド板としたり、様々な利用が可能となって都合が良い。

高透磁率の磁性粉末を用いた磁気シールド材には各種の提案が成されている。例えば、特開昭58-59268号にはセンダストのような高透磁率の合金の扁平粉を高分子化合物結合剤中に分散した磁気シールド塗料が、また特開昭59-

用いる必要がなく、塗料化して膜状に塗布しても酸化する恐れがなく長時間にわたって安定であるが、金属材料にくらべて飽和磁化が低かったり、或は粉碎したときに粒状化してしまい扁平粉末を得ることが困難であるなどの欠点があり、磁気シールド用に適する材料は知られていない。

例えば、スピネルフェライトである $Mn-Zn$ フェライトは高い飽和磁化を有し、磁気異方性が小さく、高透磁率であることから、高いシールド効果が期待されるが、立方晶結晶であるので単結晶の板状粒子を得ることが困難であった。なお多結晶の板状粒子は得られているが、シールド効果は低い。

磁気シールドに使用される磁性粉は、板状性が高く高透磁率であるという軟磁気特性に加え、特に飽和磁化が高いことが要求され、その結果、通常の軟磁性材料として使用する場合より狭い組成範囲となる。

（発明の目的）

本発明の目的は、磁気シールド効果の高い磁気

201493号には軟磁性アモルファス合金を粉碎した扁平粉を高分子化合物結合剤中に混合した磁気シールド塗料が示されている。これらに扁平粉を用いた磁気シールド材は厚さ方向に垂直な平面内で等方的なシールド特性を有している。

しかしながら、これらの金属粉末は酸化し易く、非酸化雰囲気中或は真空中で製造する必要がある、製造コストが高くなり、また塗布された磁気シールド材の耐酸化性も低い。金属粉末の他の欠点は、素材から粉碎して扁平粉末にすることが容易でないことである。このため扁平粉としてはかなり粗大な粒子形で用いなければならないので、塗料化が困難であるし、塗料化を容易にするために粉碎を進めると、もはや扁平な形状を保つことができなくて粒状化してしまい、塗料化してシート状または膜状に形成したとき磁気シールド材の面に直角な方向の磁束漏れが生じて磁気シールド効果を著しく低下する欠点があった。

一方、磁性フェライトのような軟磁性酸化物は耐酸化性が高く、製造行程中に非酸化性雰囲気

シールド材とそのための扁平軟磁性粉末を提供することにある。

本発明の他の目的は、耐酸化性の良い磁気シールド材及びそのための扁平酸化物磁性粉末を提供することにある。

（発明の概要）

本発明は、C軸以外の方向に磁化容易軸を有する六方晶系の酸化物磁性材料の板状粒子よりなる磁気シールド用粉末を提供する。好ましくは、板状粒子は平均外径 $1 \sim 100 \mu m$ であり、平均厚さ $0.01 \sim 10 \mu m$ であり、さらに平均外形／平均厚さ比5以上の寸法を有する。六方晶形の酸化物磁性材料の組成は好ましくは $A-Me-Co-Fe-B$ 系の磁性酸化物（但しAはBa、Sr等のアルカリ土類金属の少なくとも1種、Meは2価のFe、Ni、Zn、Mn、Cu、Cd、Mg、及び $(Fe^{3+}+Li^{++})/2$ の少なくとも一種、Bは三価のAl、Mn、Cr、Ga、 $(Co^{3+}+Ti^{4+})/2$ の少なくとも一種である。

本発明はまた、C軸以外の方向に磁化容易軸を有する六方晶系の酸化物磁性材料の板状粒子よりなる磁気シールド用粉末と有機バインダーとの混合物よりなる磁気シールド材を提供する。ここに用いられる板状酸化物磁性粉末は上に記載したものである。

好ましくは、この混合物を塗布等の手段によりシート状または膜状に成形し、或は所定箇所に塗布する際に配向磁界を掛け、或は機械配向することにより、方向性の高い磁気シールド材とすることができる。本発明の磁気シールド用粉末は扁平な粒子よりなるから、特に配向処理をしなくても磁気シールド材の面内に磁化容易となる。

(発明の具体的な説明)

本発明は、六方晶形の酸化物磁性材料を粉砕しないで製造される板状乃至扁平形状の磁性粒子よりなる磁性粉末であり、またそれを有機バインダー中に分散してシート化した磁気シールド材である。以下に磁性材料、製造方法、磁気シールドに必要な粒子の条件、磁気シールド材の構成及び実

施例について順に詳しく説明する。

#### 酸化物磁性材料

一般に六方晶形の磁性酸化物はC軸が磁化容易軸になるものとC軸以外の方向が磁化容易軸になるものがある。磁気シールド材はシート状または膜状に形成され、その面内方向に磁化容易性を有し、面に垂直な方向に磁化困難でなければならないから前者は問題にならない。後者は透磁率がスピネル型である $Mn-Zn$ フェライトなどに比べてきわめて低く、磁気異方性も低くないことから周波数に対する透磁率の興味ある安定性にもかかわらず従来用途はほとんど無かったし、磁気シールド材の磁性粉末としても検討されたことがなかった。本発明はこの系統の材料を検討し、これらきわめて優れた磁気シールド効果を有する磁気シールド材を構成できることを見出した。

C軸以外の方向を磁化容易軸とする六方晶形酸化物磁性材料にはY型、Z型、W型フェロクスプラナ型フェライトなどがある。ここにW型は $AMe_{1-x}Co_xFe_{1-y}BryO_z$ 、Y型は

$A: Me_{1-x}Co_xFe_{1-y}BryO_z$ 、Z型は $A: Me_{1-x}Co_xFe_{1-y}BryO_z$ である(但しAはBa、Sr等のアルカリ土類金属の少なくとも1種、Meは2価のFe、Ni、Zn、Mn、Cu、Cd、Mg、及び $(Fe^{3+}+Li^{+})/2$ の少なくとも一種、Bは三価のAl、Mn、Cr、Ga、 $(Co^{3+}+Ti^{4+})/2$ の少なくとも一種である。)

このうち本発明の目的に適するものはW型及びそれに近い $(AO)_{1-x}(Me_{1-x}Co_xO)_x$ 、 $(Fe_{1-y}BryO_z)_x$ の組成を有する。ここに高い飽和磁化を有する組成範囲は、xが0.35以上、yが0.5以下、aが2.5~20、bが12.5~30、cが67.5~85である。この組成範囲は第1図に示した。この組成範囲ではその主要な結晶系はW型であり、そのほかに合計して30%以下のY型、Z型、S型(S型は $Me_{1-x}Co_xFe_{1-y}BryO_z$ )の結晶を含み、或は10%以下の $Fe_{1-y}BryO_z$ を含むが、これらの含有によっても磁気シールド特性を

大きく損なうことはない。上記の磁性材料はCoを少なくとも含有しているが、これはC軸以外の方向に磁化容易軸を発達させるために必要な成分である。W型の磁性粉末は飽和磁束密度が約75 emu/gと高く、また板状になりやすいので特に優れている。上記の組成の磁性粉末は酸化物であるために、磁気シールド材に加工する前後を問わず熱的にも安定であり、耐酸化性も良い。さらに、上記磁性粉末は高価なコバルトを含有するが少量に留まり、安価な酸化鉄が80%程度を占めているので原料費は安くなり、また空气中で製造できることから、この六方晶形フェライトは低コストである。

その他、磁化容易軸がC軸以外の方向の六方晶形の磁性酸化物は、その製造方法が適当なら粒子形を扁平粉とすることができるので本発明の目的に用いることができる。一般に、本発明の目的に適する六方晶形の酸化物磁性材料の組成は好ましくは $A-Me-Co-Fe-B$ 系の磁性酸化物(但しAはBa、Sr等のアルカリ土類金属の少

なくとも1種、Meは2価のFe、Ni、Zn、Mn、Cu、Cd、Mg、及び(Fe<sup>3+</sup>+Li<sup>+</sup>)/2の少なくとも一種、Bは三価のAl、Mn、Cr、Ga、(Co<sup>3+</sup>+Ti<sup>4+</sup>)/2の少なくとも一種である。

#### 製造方法

本発明の扁平乃至板状の粒子形を有する粉末は特殊な製造方法によって製造される。従来から知られている粉砕装置を用いた粉砕行程では、所期の粒子形は得ることができない。例えば、従来公知の粉砕装置には、スタンプミル、乾式ボールミル、湿式ボールミル、アドライター、振動ミル、ロッドミル、衝撃ミル、ディスクミル、クラッシャーロールなどがあるが、これらの粉砕方法によったのでは微細な扁平粒子形状は得られず、粒状の粒子しか得ることができず、これから製造した磁気シールド材は等方性に近くなり、充分な磁気シールド効果は期待できない。

本発明に適する製造方法は、フラックス法である。この方法の応用については立方晶形フェライ

ックスとを混合した後、アルミナ等のろつばにこの混合物を装し組成にあわせて1000～1400℃の間の適当な温度で熱処理する。熱処理温度は組成に依存し、Y型フェライトでは1000℃以上、Z型、W型では1200℃以上が適当である。これらの温度は当然フラックスの融点よりも高温でなければならない。熱処理時間は通常30分から3時間程度の間で設定される。熱処理後室温まで冷却し、水または湯にフラックスを溶解して分離し、脱水、乾燥の後に目的の扁平粒子即ち板状粒子の粉末よりなる軟磁性六方晶形フェライトを得る。得られた粉末を樹脂及び溶剤と混合して塗料を製作し、これをプラスチック基盤等に塗布して磁気シールド材にする。

フラックス法ほど大きい粒子径の粉体を得られず、磁気シールド特性は劣るが、水溶液からの共沈による方法、またオートクレーブを使った水熱合成法なども適応できるものと考えられる。

#### 粉末の必要な条件

このような扁平粒子は磁気シールドに最適であ

トに関しては本出願人による提案が成されている(特願昭58-197595号、特願昭58-199206号、特願昭59-197277号、特願昭59-200310号など)。磁石用の六方晶形フェライトに関しては特公昭55-49030号、特公昭57-21518号、特開昭60-90829号などにより知られている。しかしながら、本発明に適する軟磁性材料であるC軸とは異なる磁化容易軸を有するフェライト即ちフェロクスプラナの製造にフラックス法が適用されたことはない。

原料は最終的に目標の組成となるようにA、B、Me、Co、Feの酸化物、水酸化物、炭酸塩等から選択される。フラックスである水溶性塩はK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等の硫酸塩、或はKCl等の塩化物の一種、または融点の制御のために二種類以上を組み合わせて使用する。フラックスの混合量はフラックスも含めた全量を基準として20～70mol%が適しており、さらに好ましくは35～55mol%である。原料とフラ

ックスとを混合した後、アルミナ等のろつばにこの混合物を装し組成にあわせて1000～1400℃の間の適当な温度で熱処理する。熱処理温度は組成に依存し、Y型フェライトでは1000℃以上、Z型、W型では1200℃以上が適当である。これらの温度は当然フラックスの融点よりも高温でなければならない。熱処理時間は通常30分から3時間程度の間で設定される。熱処理後室温まで冷却し、水または湯にフラックスを溶解して分離し、脱水、乾燥の後に目的の扁平粒子即ち板状粒子の粉末よりなる軟磁性六方晶形フェライトを得る。得られた粉末を樹脂及び溶剤と混合して塗料を製作し、これをプラスチック基盤等に塗布して磁気シールド材にする。

このような平板形の粒子を用いて構成した磁気シールド材は塗布面にたいしてその板面が平行に並びやすく、塗布時に磁気配向方法を併用すればさらに面方向の磁化容易性を高めることができる。

粒子の平均外形が1μmより小さくなると粒子を配向させることが困難となるばかりでなく、高

い磁気シールド特性が得られなくなる。尤も  $1\mu\text{m}$  よりも小さい粉末は  $10\%$  以下含まれていても磁気シールド効果をあまり低下させない。また平均外形が  $100\mu\text{m}$  より大きくなると樹脂バインダーと混合して塗料化することが困難となり、膜状に成形することが困難となり、成形しても磁気シールド特性の場所的むらを生じる。粒子の平均厚さが  $0.01\mu\text{m}$  よりも小さくなると板状形状が得にくくなり、 $10\mu\text{m}$  より大きい場合も同様である。平均外形／平均厚さ比が  $5$  よりも小さいと磁気シールド効果が低下する。

磁気シールド材は、本発明の磁性粒子と、樹脂分としてエポキシ、ポリエステル、アクリル、ウレタン、フェノール、メラミン、シリコン、合成ゴム等の合成樹脂、及び適当な溶剤と若干の分散剤等の添加材を混合して塗料を得る。これを遮蔽が必要な物体の表面に塗布して乾燥するとか、プラスチックシートなどの基板に塗布乾燥するなどして目的の磁気シールド材を得る。この際に磁性粒子の板状形状のために自然に塗布面の方向に磁

化容易方向が生じる。しかし特定の方向の磁化容易軸が必要な場合には、塗布の際に塗布面に平行な方向に磁場をかけて、面内でも特定の一方方向の磁化容易方向を付与すると特にその方向の磁気シールド効果が上がる。

磁気シールド効果は、磁気シールド材のない場合の磁束を  $\Phi_0$ 、磁気シールド材を施した場合の磁束を  $\Phi$  としたとき、磁束比  $\Phi/\Phi_0$  で評価される。従って磁束比が小さい値であるほど磁気シールド効果は高いこととなる。本発明の磁性粉末はこの条件を満足する。立方晶形のフェライト粉末は等方性であるから、塗布面に垂直な方向に大きな磁束漏れを生じるのでこの条件を満足できないし、六方晶形のフェライトでも粒状の粉末ではこの条件を満足することはできない。

次に、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例

平均外形  $d$  が  $15.4\mu\text{m}$ 、平均粒子厚さ  $t$  が  $0.45\mu\text{m}$  で、 $d/t$  が  $34.2$  の粒子形状を有する組成  $\text{BaZn}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_{17}$ 、飽

和磁束密度  $\sigma$ 、 $75\text{emu/g}$  の粉末をフラックス法で製造し、これをエポキシ樹脂及び溶剤と重量比で  $30:17:93$  で混合し、プラスチック板に約  $20\mu\text{m}$  の厚さで塗布して磁気シールド材を製作した。磁気シールド板の一方に永久磁石の磁極を置き、シールド板のみによる磁気シールド効果を測定した。その結果、磁束比  $\Phi/\Phi_0 = 0.2$  の値を得た。またシールド材料は酸化物であるから高温高湿に対してたいして安定である。

#### 比較例 1

平均直径  $d = 6.2\mu\text{m}$  の粒状（板状でない）の粒子形状を有する W 型組成  $\text{BaZn}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_{17}$ 、飽和磁束密度  $\sigma$ 、 $75\text{emu/g}$  の粉末を用いて、実施例と同様の方法で磁気シールド板を作成した。磁束比  $\Phi/\Phi_0$  は  $0.52$  であった。この例によると、実施例と同一の組成でも、板状でないと磁気シールド効果が良くなることが分かる。

#### 比較例 2

平均外形  $d$  が  $4.8\mu\text{m}$ 、平均厚さ  $t$  が  $0.2$

$\mu\text{m}$  で、 $d/t$  が  $24$  の粒子形状を有する Y 型組成  $\text{BaZnFe}_{0.5}\text{O}_{11}$ 、飽和磁束密度  $\sigma$ 、 $33\text{emu/g}$  の粉末を用いて、実施例と同様の方法で磁気シールド板を作成した。磁束比  $\Phi/\Phi_0$  は  $0.67$  であった。この例によると、実施例と同様な板状でも、飽和磁化が低いと磁気シールド効果が良くなることが分かる。

#### 比較例 3

等方性の材料として平均外形  $d = 3.3\mu\text{m}$  の粒状の粒子形状を有する S 型の組成  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_{14}$ 、飽和磁束密度  $\sigma$ 、 $87\text{emu/g}$  の粉末を用いて、実施例と同様の方法で磁気シールド板を作成した。磁束比  $\Phi/\Phi_0$  は  $0.63$  であった。この例によると、実施例と同様な高い飽和磁束密度でも板状でないと磁気シールド効果が良くなることが分かる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施に適する六方晶形で C 軸以外の方向に磁化容易軸を有する軟磁性材料の組

成を示す三元組成図である。

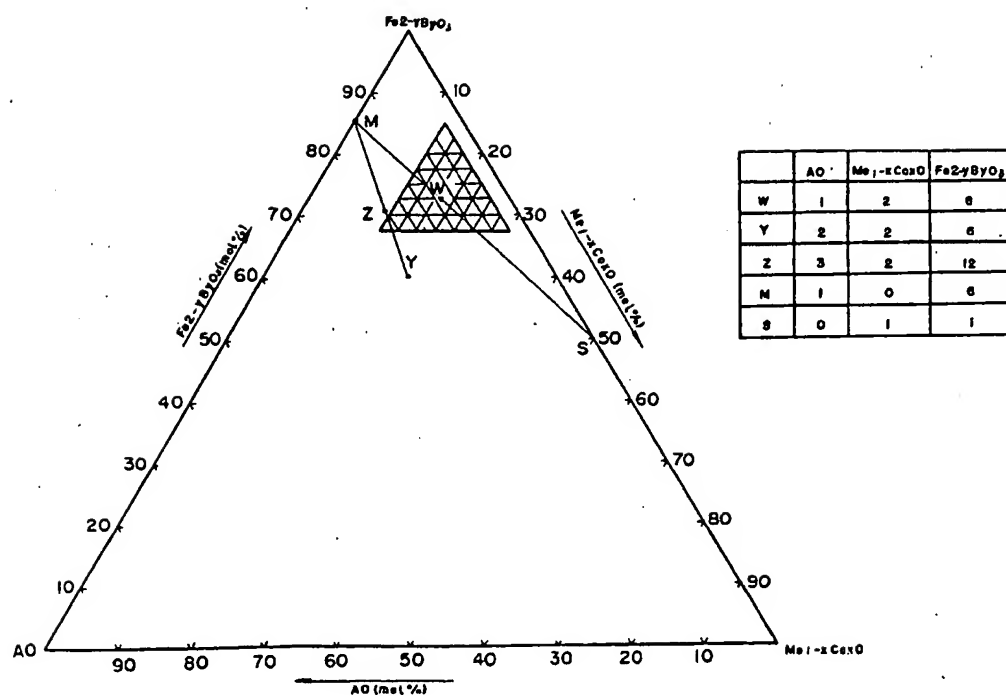
代理人 倉内基弘



代理人 風間弘志



第1図





第1頁の続き

⑦発明者 三村 升平 東京都台東区台東1丁目5番1号 東京磁気印刷株式会社  
内  
⑦発明者 牧村 篤 東京都台東区台東1丁目5番1号 東京磁気印刷株式会社  
内

手続補正書

昭和62年11月27日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

事件の表示 昭和62年特許願第242508号

発明の名称 磁気シールド用粉末及び磁気シールド材

補正をする者

事件との関係

特許出願人

名称 (306) ティーディーケイ株式会社 (外1名)

代理人

〒103

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号

油脂工業会館3階 (電話273-6436)

氏名 (6781) 弁理士 倉内 基弘

同

住所 同上

氏名 (8577) 弁理士 風間 弘志

補正の対象

明細書の特許請求の範囲・発明の詳細な説明・図面の簡単な

説明の欄

(訂正明細書)

図面

1通

補正の内容 別紙の通り

(補正の対象に記載した事項以外は内容に変更なし)

方式  
審査



## 訂 正 明 細 書

## 1. 発明の名称 磁気シールド用粉末及び磁気シールド材

## 2. 特許請求の範囲

1、C軸以外の方向に磁化容易軸を有する六方晶系の酸化物磁性材料の板状粒子よりなる磁気シールド用粉末。

2、板状粒子は平均直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、平均厚さ $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、さらに平均外形／平均厚さ比5以上である特許請求の範囲第1項に記載の磁気シールド用粉末。

3、酸化物磁性材料の組成が $A-Me-Co-Fe-D$ 系の磁性酸化物（但しAはBa、Sr等のアルカリ土類金属の少なくとも1種、Meは2価のFe、Ni、Zn、Mn、Cu、Cd、Mg、及び $(Fe^{3+}+Li^{+})/2$ の少なくとも一種、Dは3価のAl、Mn、Cr、Ga、 $(Co^{3+}+Ti^{4+})/2$ の少なくとも一種）であ

る第1項または第2項記載の磁気シールド用粉末。  
4、C軸以外の方向に磁化容易軸を有する六方晶系の酸化物磁性材料の板状粒子よりなる磁気シールド用粉末とバインダーとの混合物よりなる磁気シールド材。

5、板状粒子は平均直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、平均厚さ $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、さらに平均直径／平均厚さ比5以上である特許請求の範囲第4項に記載の磁気シールド材。

6、酸化物磁性材料の組成が $A-Me-Co-Fe-D$ 系の磁性酸化物（但しAはBa、Sr等のアルカリ土類金属の少なくとも1種、Meは2価のFe、Ni、Zn、Mn、Cu、Cd、Mg、及び $(Fe^{3+}+Li^{+})/2$ の少なくとも一種、Dは3価のAl、Mn、Cr、Ga、 $(Co^{3+}+Ti^{4+})/2$ の少なくとも一種である第4項または第5項記載の磁気シールド材。

## 3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は磁気シールド用軟磁性粉末とそれを用いた磁気シールド材に関し、特に特定方向の磁界にたいして大きい磁気遮蔽効果を有する磁気シールド用軟磁性粉末とそれを用いた磁気シールド材に関する。

(従来技術とその問題点)

磁化物体その他の磁界発生源が他の物体や電気回路等に影響を生じないようにするために磁気シールド材が広く用いられている。磁気シールド材には高透磁率の金属板がシールド特性の面からは望ましいが、用途が著しく制限される。粉末磁性材料の場合にはこれを有機バインダーに分散して塗料の形で磁気シールドの必要な箇所に塗布したり、或は適当な可撓性支持体に塗布してシールド板としたり、様々な利用が可能となって都合が良い。

高透磁率の磁性粉末を用いた磁気シールド材には各種の提案が成されている。例えば、特開昭58-59268号にはセンダストのような高透磁率の合金の扁平粉を高分子化合物結合剤中に分

散した磁気シールド塗料が、また特開昭59-201493号には軟磁性アモルファス合金を粉碎した扁平粉を高分子化合物結合剤中に混合した磁気シールド塗料が示されている。これらに扁平粉を用いた磁気シールド材は厚さ方向に垂直な平面内で等方的なシールド特性を有している。

しかしながら、これらの金属粉末は酸化し易く、非酸化雰囲気中或は真空中で製造する必要があり、製造コストが高くなり、また塗布された磁気シールド材の耐酸化性も低い。金属粉末の他の欠点は、素材から粉碎して扁平粉末にすることが容易でないことである。このため扁平粉としてはかなり粗大な粒子形で用いなければならないので、塗料化が困難であるし、塗料化を容易にするために粉碎を進めると、もはや扁平な形状を保つことができなくて粒状化してしまい、塗料化してシート状または膜状に形成したとき磁気シールド材の面に直角な方向の磁束漏れが生じて磁気シールド効果を著しく低下する欠点があった。

一方、磁性フェライトのような軟磁性酸化物は

耐酸化性が高く、製造行程中に非酸化性雰囲気を用いる必要がなく、塗料化して膜状に塗布しても酸化の恐れがなく長時間にわたって安定であるが、金属材料にくらべて飽和磁化が低かったり、或は粉碎したときに粒状化してしまい扁平粉末を得ることが困難であるなどの欠点があり、磁気シールド用に適する材料は知られていない。

例えば、スピネルフェライトであるMn-Znフェライトは高い飽和磁化を有し、磁気異方性が小さく、高透磁率であることから、高いシールド効果が期待されるが、立方晶結晶であるので単結晶の板状粒子を得ることが困難であった。なお多結晶の板状粒子は得られているが、シールド効果は低い。

磁気シールドに使用される磁性粉は、板状性が高く高透磁率であるという軟磁気特性に加え、特に飽和磁化が高いことが要求され、その結果、通常の軟磁性材料として使用する場合より狭い組成範囲となる。

(発明の目的)

る。

本発明はまた、C軸以外の方向に磁化容易軸を有する六方晶系の酸化物磁性材料の板状粒子よりなる磁気シールド用粉末と有機バインダーとの混合物よりなる磁気シールド材を提供する。ここに用いられる板状酸化物磁性粉末は上に記載したものである。

好ましくは、この混合物を塗布等の手段によりシート状または膜状に成形し、或は所定箇所に塗布する際に配向磁界を掛け、或は機械配向することにより、方向性の高い磁気シールド材とすることができる。本発明の磁気シールド用粉末は扁平な粒子よりなるから、特に配向処理をしなくても磁気シールド材の面内に磁化容易となる。

(発明の具体的な説明)

本発明は、六方晶系の酸化物磁性材料を粉碎しないで製造される板状乃至扁平形状の磁性粒子よりなる磁性粉末であり、またそれを有機バインダー中に分散してシート化した磁気シールド材である。以下に磁性材料、製造方法、磁気シールドに

本発明の目的は、磁気シールド効果の高い磁気シールド材とそのための扁平軟磁性粉末を提供することにある。

本発明の他の目的は、耐酸化性の良い磁気シールド材及びそのための扁平酸化物磁性粉末を提供することにある。

(発明の概要)

本発明は、C軸以外の方向に磁化容易軸を有する六方晶系の酸化物磁性材料の板状粒子よりなる磁気シールド用粉末を提供する。好ましくは、板状粒子は平均直径1~100 $\mu$ mであり、平均厚さ0.01~10 $\mu$ mであり、さらに平均直径/平均厚さ比5以上の寸法を有する。六方晶系の酸化物磁性材料の組成は好ましくはA-Me-Co-Fe-D系の磁性酸化物(但しAはBa、Sr等のアルカリ土類金属の少なくとも1種、Meは2価のFe、Ni、Zn、Mn、Cu、Cd、Mg、及び $(Fe^{3+}+Li^{+})/2$ の少なくとも一種、Dは三価のAl、Mn、Cr、Ga、 $(Co^{3+}+Ti^{4+})/2$ の少なくとも一種であ

必要な粒子の条件、磁気シールド材の構成及び実施例について順に詳しく説明する。

#### 酸化物磁性材料

一般に六方晶系の磁性酸化物はC軸が磁化容易軸になるものとC軸以外の方向が磁化容易軸になるものがある。磁気シールド材はシート状または膜状に形成され、その面内方向に磁化容易性を有し、面に垂直な方向に磁化困難でなければならぬから前者は問題にならない。後者は透磁率がスピネル型であるMn-Znフェライトなどに比べてきわめて低く、磁気異方性も低くないことから周波数に対する透磁率の興味ある安定性にもかかわらず従来用途はほとんど無かったし、磁気シールド材の磁性粉末としても検討されたことがなかった。本発明はこの系統の材料を検討し、これらがきわめて優れた磁気シールド効果を有する磁気シールド材を構成できることを見出した。

C軸以外の方向を磁化容易軸とする六方晶系酸化物磁性材料にはY型、Z型、W型フェロクスプラナ型フェライトなどがある。ここにW型は

$A_{1-x}Me_xCo_yFe_{1-x-y/2}D_{y/2}O_z$ 、Y型は  $A_xMe_{1-x}Co_yFe_{1-x-y/2}D_{y/2}O_z$ 、Z型は  $A_xMe_{1-x}Co_yFe_{1-x-y/2}D_{y/2}O_{z+1}$  である（但しAはBa、Sr等のアルカリ土類金属の少なくとも1種、Meは2価のFe、Ni、Zn、Mn、Cu、Cd、Mg、及び  $(Fe^{3+} + Li^{1+})/2$  の少なくとも一種、Dは三価のAl、Mn、Cr、Ga、 $(Co^{3+} + Ti^{4+})/2$  の少なくとも一種である。）。

このうち本発明の目的に適するものはW型及びそれに近い(AO)。(Me<sub>1-x</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)、(Fe<sub>1-y</sub>D<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)の組成を有する。ここに高い飽和磁化を有する組成範囲は、xが0.35以上、yが0.5以下、aが2.5~20、bが12.5~30、cが67.5~85である。この組成範囲は第1図に示した。この組成範囲ではその主要な結晶系はW型であり、そのほかに合計して30%以下のY型、Z型、S型(S型はMe<sub>1-x/2</sub>Co<sub>y/2</sub>Fe<sub>1-y/2</sub>D<sub>y/2</sub>O<sub>z</sub>)の結晶を含み、或は10%以下のFe<sub>1-y</sub>D<sub>y</sub>O<sub>z</sub>を含むが

(但しAはBa、Sr等のアルカリ土類金属の少なくとも1種、Meは2価のFe、Ni、Zn、Mn、Cu、Cd、Mg、及び  $(Fe^{3+} + Li^{1+})/2$  の少なくとも一種、Dは三価のAl、Mn、Cr、Ga、 $(Co^{3+} + Ti^{4+})/2$  の少なくとも一種)である。

#### 製造方法

本発明の扁平乃至板状の粒子形を有する粉末は特殊な製造方法によって製造される。従来から知られている粉砕装置を用いた粉砕行程では、所期の粒子形は得ることができない。例えば、従来公知の粉砕装置には、スタンプミル、乾式ボールミル、湿式ボールミル、アトライター、振動ミル、ロッドミル、衝撃ミル、ディスクミル、クラッシュローラーなどがあるが、これらの粉砕方法によったのでは微細な扁平粒子形状は得られず、粒状の粒子しか得ることができず、これから製造した磁気シールド材は等方性に近くなり、充分な磁気シールド効果は期待できない。

本発明に適する製造方法は、フラックス法であ

、これらの含有によっても磁気シールド特性を大きく損なうことはない。上記の磁性材料はCoを少なくとも含有しているが、これはC軸以外の方向に磁化容易軸を発達させるために必要な成分である。W型の磁性粉末は飽和磁束密度が約75emu/gと高く、また板状になりやすいので特に優れている。上記の組成の磁性粉末は酸化物であるために、磁気シールド材に加工する前後を問わず熱的にも安定であり、耐酸化性も良い。さらに、上記磁性粉末は高価なコバルトを含有するが少量に留まり、安価な酸化鉄が80%程度を占めているので原料費は安くなり、また空气中で製造できることから、この六方晶系フェライトは低コストである。

その他、磁化容易軸がC軸以外の方向の六方晶系の磁性酸化物は、その製造方法が適当なら粒子形を扁平粉とすることができるので本発明の目的に用いることができる。一般に、本発明の目的に適する六方晶系の酸化物磁性材料の組成は好ましくはA-Me-Co-Fe-D系の磁性酸化物

る。この方法の応用については立方晶系フェライトに関しては本出願人による提案が成されている（特願昭58-197595号、特願昭58-199206号、特願昭59-197377号、特願昭59-200310号など）。磁石用の六方晶系フェライトに関しては特公昭55-49030号、特公昭57-21518号、特開昭60-90829号などにより知られている。しかしながら、本発明に適する軟磁性材料であるC軸とは異なる磁化容易軸を有するフェライト即ちフェロクスプラナの製造にフラックス法が適用されたことはない。

原料は最終的に目標の組成となるようにA、D、Me、Co、Feの酸化物、水酸化物、炭酸塩等から選択される。フラックスである水溶性塩はK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等の硫酸塩、或はKCl等の塩化物の一種、または融点の制御のために二種類以上を組み合わせて使用する。フラックスの混合量はフラックスも含めた全量を基準として20~70mol%が適しており、さらに好

ましくは35～55mol%である。原料とフラックスとを混合した後、アルミナ等のるつぽにこの混合物を装入し組成にあわせて1000～1400℃の間の適当な温度で熱処理する。熱処理温度は組成に依存し、Y型フェライトでは1000℃以上、Z型、W型では1200℃以上が適当である。これらの温度は当然フラックスの融点よりも高温でなければならない。熱処理時間は通常30分から3時間程度の間で設定される。熱処理後室温まで冷却し、水または湯にフラックスを溶解して分離し、脱水、乾燥の後に目的の扁平粒子即ち板状粒子の粉末よりなる軟磁性六方晶系フェライトを得る。得られた粉末を樹脂及び溶剤と混合して塗料を製作し、これをプラスチック基板等に塗布して磁気シールド材にする。

フラックス法ほど大きい粒子径の粉体を得られず、磁気シールド特性は劣るが、水溶液からの共沈による方法、またオートクレーブを使った水熱合成法なども適応できるものとする。

#### 粉末の必要な条件

を配向させることが困難となるばかりでなく、高い磁気シールド特性が得られなくなる。尤も1μmよりも小さい粉末は10%以下含まれていても磁気シールド効果をあまり低下させない。また平均直径が100μmより大きくなると樹脂バインダーと混合して塗料化することが困難となり、膜状に成形することが困難となり、成形しても磁気シールド特性の場所的むらを生じる。粒子の平均厚さが0.01μmよりも小さくなると板状形状が得にくくなり、10μmより大きい場合も同様である。平均直径/平均厚さ比が5よりも小さいと磁気シールド効果が低下する。

磁気シールド材は、本発明の磁性粒子と、樹脂分としてエポキシ、ポリエステル、アクリル、ウレタン、フェノール、メラミン、シリコン、合成ゴム等の合成樹脂、及び適当な溶剤と若干の分散剤等の添加材を混合して塗料を得る。これを遮蔽が必要な物体の表面に塗布して乾燥するとか、プラスチックシートなどの基板に塗布乾燥するなどして目的の磁気シールド材を得る。この際に磁性

このような扁平粒子は磁気シールドに最適であることが分かった。板状性の良好な程高い磁気シールド効果が得られる。六方晶系である本発明のフェライトは板状性が良く、平均直径（平面方向からみた平均の粒子径であり、粒形の小さいほうから重量を累計して50%になった時の直径。これは $D_{50}$ として知られている） $d$ は1～100μm、粒子の平均厚さ $t$ は0.01～10μm、平均直径と平均厚さ比 $d/t$ が5以上で磁気シールド効果が申し分のない程度となる。特に平均直径 $d$ は5～50μm、粒子の平均厚さ $t$ は0.01～2μm、平均直径と平均厚さ比 $d/t$ が10以上で磁気シールド効果が非常に高くなることが分かった。

このような平板形の粒子を用いて構成した磁気シールド材は塗布面にたいしてその板面が平行に並びやすく、塗布時に磁気配向方法を併用すればさらに面方向の磁化容易性を高めることができる。

粒子の平均直径が1μmより小さくなると粒子

粒子の板状形状のために自然に塗布面の方向に磁化容易方向が生じる。しかし特定の方向の磁化容易軸が必要な場合には、塗布の際に塗布面に平行な方向に磁場をかけて、面内でも特定の一方方向の磁化容易方向を付与すると特にその方向の磁気シールド効果が上がる。

磁気シールド効果は、磁気シールド材のない場合の磁束を $\phi_0$ 、磁気シールド材を施した場合の磁束を $\phi$ としたとき、磁束比 $\phi/\phi_0$ で評価される。従って磁束比が小さい値であるほど磁気シールド効果は高いこととなる。本発明の磁性粉末はこの条件を満足する。立方晶系のフェライト粉末は等方性であるから、塗布面に垂直な方向に大きな磁束漏れを生じるのでこの条件を満足できないし、六方晶系のフェライトでも粒状の粉末ではこの条件を満足することはできない。

次に、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例

平均直径 $d$ が15.4μm、平均粒子厚さ $t$ が0.45μmで、 $d/t$ が34.2の粒子形状を

有する組成  $\text{BaZn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_{1.7}$ 、飽和磁束密度  $\sigma$ 、 $75 \text{ emu/g}$  の粉末をフラスコ法で製造し、これをエポキシ樹脂及び溶剤と重量比で  $30:17:93$  で混合し、プラスチック板に約  $20 \mu\text{m}$  の厚さで塗布して磁気シールド材を製作した。磁気シールド板の一方に永久磁石の磁極を置き、シールド板のみによる磁気シールド効果を測定した。その結果、磁束比  $\Phi/\Phi_0 = 0.2$  の値を得た。またシールド材料は酸化物であるから高温高湿に対してたいして安定である。

#### 比較例 1

平均直径  $d = 6.2 \mu\text{m}$  の粒状（板状でない）の粒子形状を有する W 型組成  $\text{BaZn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_{1.7}$ 、飽和磁束密度  $\sigma$ 、 $75 \text{ emu/g}$  の粉末を用いて、実施例と同様の方法で磁気シールド板を作成した。磁束比  $\Phi/\Phi_0$  は  $0.52$  であった。この例によると、実施例と同一の組成でも、板状でないと磁気シールド効果が良くなることが分かる。

#### 比較例 2

以外の方向に磁化容易軸を有する軟磁性材料の組成を示す三元組成図である。

平均直径  $d$  が  $4.8 \mu\text{m}$ 、平均厚さ  $t$  が  $0.2 \mu\text{m}$  で、 $d/t$  が  $24$  の粒子形状を有する Y 型組成  $\text{BaZnFe}_{0.5}\text{O}_{1.1}$ 、飽和磁束密度  $\sigma$ 、 $33 \text{ emu/g}$  の粉末を用いて、実施例と同様の方法で磁気シールド板を作成した。磁束比  $\Phi/\Phi_0$  は  $0.67$  であった。この例によると、実施例と同様な板状でも、飽和磁化が低いと磁気シールド効果が良くなることが分かる。

#### 比較例 3

等方性の材料として平均直径  $d = 3.3 \mu\text{m}$  の粒状の粒子形状を有する S 型の組成  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_{1.7}$ 、飽和磁束密度  $\sigma$ 、 $87 \text{ emu/g}$  の粉末を用いて、実施例と同様の方法で磁気シールド板を作成した。磁束比  $\Phi/\Phi_0$  は  $0.63$  であった。この例によると、実施例と同様な高い飽和磁束密度でも板状でないと磁気シールド効果が良くなることが分かる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施に適する六方晶系で C 軸

代理人の氏名 倉 内 基 弘

同 風 間 弘 志

第1図

